

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013899

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 59 536.8
Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 19 April 2005 (19.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09.04.2005



EP 04/13899

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 59 536.8

Anmeldetag: 17. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: RUAG Ammotec GmbH, 90765 Fürth/DE

Bezeichnung: Thermische Frühzündmittel

IPC: C 06 C, C 06 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. April 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stenschus

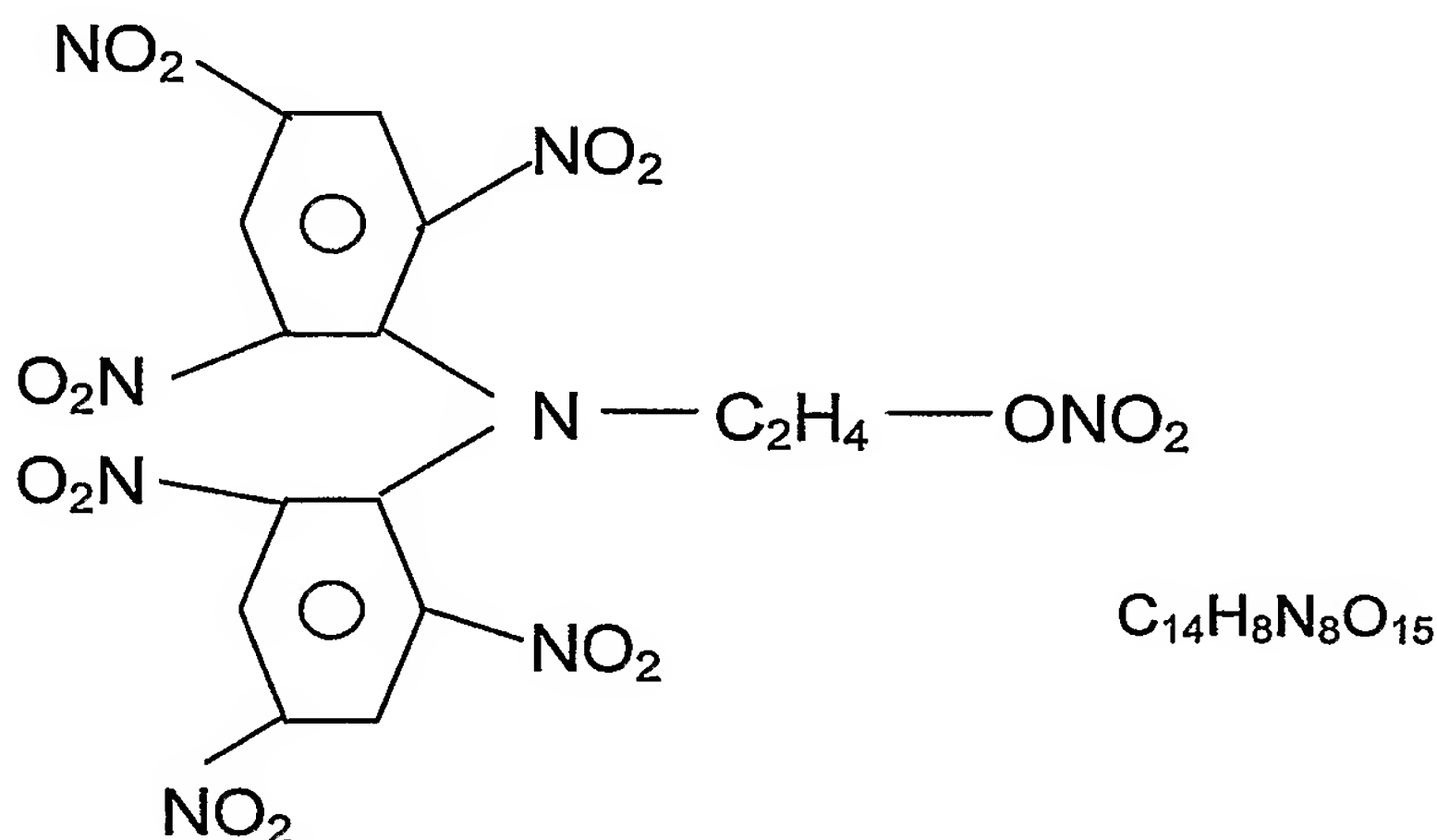
Thermische Frühzündmittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermische Frühzündmittel, die beispielsweise in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugssicherheitssysteme eingesetzt werden können.

Thermische Frühzündmittel haben unter anderem die Aufgabe, die in der Regel thermisch sehr stabilen gaserzeugenden Mischungen des Generators im Falle eines Fahrzeugbrandes kontrolliert anzuzünden.

Als thermische Frühzündmittel werden beispielsweise Nitrocellulose, daraus abgeleitete Treibladungspulver oder die in der Patentanmeldung DE 197 30 873 A1 beschriebene Mischungen auf Basis von Nitrotriazolon und Guanidinnitrat eingesetzt. Diese Mischungen zeigen Entzündungstemperaturen von ca. 160 °C und sind im Falle der Nitrocellulose nur unzureichend langzeitstabil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von pyrotechnischen Mischungen mit Entzündungstemperaturen um 200°C und ausreichender Langzeitstabilität. Gelöst wurde die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch den Einsatz des 2-[Bis-(2,4,6- trinitrophenyl)] aminoethylnitrat, kurz als Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) bezeichnet. Diese Substanz kann entweder alleine oder in Mischungen mit weiteren Komponenten verwendet werden. DPN kann aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Ethanolamin mit anschließender Nitrierung hergestellt werden (Lit.: R.V. Clark, Ind. Eng. Chem., 25, 1385 (1933)). Die Strukturformel ist wie folgt:



Der Verpuffungspunkt des reinen DPN liegt bei ca. 200 °C. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich bei Mischungen von DPN mit ausgewählten Komponenten der Verpuffungspunkt im Bereich von 178°C bis 208°C steuern lässt.

Als Komponenten können Verwendung finden:

1.) Stickstoffhaltige Verbindungen (einzeln oder in Mischungen)

Nitroguanidin; Nitroaminoguanidin; Nitrotriazolon; Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze; Nitraminotetrazol und seine Salze (wie z.B. Ammonium-, Aminoguanidinium-); Aminoguanidinnitrat; Diaminoguanidinnitrat; Triaminoguanidinnitrat; Guanidinnitrat; Dicyandiamidinnitrat; Diaminoguanidin-azotetrazolat.

2.) Oxidationsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Nitrate der Alkali- oder Erdalkalielemente oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat; Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalielemente oder des Ammoniums; Peroxide der Erdalkalielemente oder des Zinks.

3.) Reduktionsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Aluminium; Titan; Titanhydrid; Bor; Borhydrid; Zirkon; Zirkonhydrid; Silicium; Graphit; Aktivkohle; Ruß.

4.) Bindemittel (einzeln oder in Mischungen)

Cellulose sowie deren Derivate; Polyvinylbutyrale; Polynitropolyphenylen; Polynitrophenylether; Plexigum; Polyvinylacetat und Copolymere.

5.) Energiereiche Zuschläge (einzeln oder in Mischungen)

Hexogen; Oktogen u.a.

6.) Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen (einzeln oder in Mischungen)

Ferrocen und Derivate ; Acetonylacetate; Salicylate; Silikate; Kieselgele; Bornitrid.

Die Herstellung und Verarbeitung findet nach an sich bekannten und üblichen Verfahren statt. Hierzu zählen beispielsweise Kneten, Extrudieren, Strangpressen, Tablettieren oder Granulieren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von 12 verschiedenen Mischungen dargestellt. Die Komponenten wurden in den angegebenen Gewichtsverhältnissen in Plastikbehälter eingewogen und 30 Minuten im Taumelmischer homogenisiert.

Tabelle 1 : Beispiele

Mischung	DPN in Gew. %	Nitroguanidin in Gew. %	5-Amino-tetrazol in Gew. %	Guanidin-nitrat in Gew. %	Kalium-nitrat in Gew. %	Natrium-nitrat in Gew. %	Kalium-perchlorat in Gew. %
1	50				50		
2	50					50	
3	50						50
4	20	30			50		
5	20	30				50	
6	20	30					50
7	20		30		50		
8	20		30			50	
9	20		30				50
10	20			30	50		
11	20			30		50	
12	20			30			50

In Tabelle 2 sind die Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten der Mischungen dargestellt. Die Messung der Reib- und Schlagempfindlichkeiten erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), während die Messung der Explosionswärmen mit einem Kalorimeter der Fa. EKA durchgeführt wurden.

Tabelle 2 Übersicht der Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten

Mischung	Explosions- wärme in J/g	Reib- empfindlich- keit in N	Schlag- empfindlich- keit in J
1	4859	240	6
2	3280	240	7,5
3	5915	120	5
4	5157	360	7,5
5	3125.	120	>30
6	5523	80	10
7	4014	240	6
8	3187	360	15
9	5056	80	6
10	4509	360	7,5
11	3484	360	10
12	5115	160	10

In Tabelle 3 sind die Verpuffungspunkte vor und nach thermischer Belastung (400 h, 110°C) und die Gewichtsverluste nach 72 h und 400 h thermischer Belastung bei 110°C zusammengefasst. Die Bestimmung der Verpuffungspunkte erfolgte mit der Thermogravimetrie - Analyse (Fa. Mettler) bei einer Aufheizrate von 10°C pro Minute. Die Messung des Gewichtsverlustes erfolgte analog dem Holland Test. Man erkennt nach 400 h nur geringe Gewichtsverluste von 0,2 bis 0,5 Gew.% und keine signifikante Änderung der Verpuffungstemperatur nach thermischer Belastung.

Tabelle 3 Übersicht der Gewichtsverluste und Verpuffungstemperaturen

Mischung	Gew.verlust 72 h 110°C in Gew. %	Gew.verlust 400 h 110°C in Gew. %	Verpuffungs- temp. in °C	Verp.temp.nach 400 h, 110°C in °C
1	0,11	0,27	203	202
2	0,15	0,35	203	203
3	0,12	0,29	201	201
4	0,11	0,49	207	206
5	0,16	0,53	196	194
6	0,11	0,49	201	202
7	0,10	0,44	196	200
8	0,11	0,42	178	184
9	0,11	0,42	196	198
10	0,09	0,18	205	205
11	0,12	0,26	206	208
12	0,11	0,31	205	205

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäß definierten Mischungen Verpuffungstemperaturen im Bereich von 178 bis 208°C aufweisen und gemäß den Forderungen der Automobilindustrie als stabil anzusehen sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich der an sich bekannte Explosivstoff Dipikrylaminoethylnitrat für pyrotechnische Frühzündmittel eignet. Weiterhin wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich die Verpuffungstemperatur durch geeignete Zusatzstoffe im Bereich 178 bis 208 °C steuern lässt und die Verpuffungstemperaturen der Mischungen tiefer liegen können als die der Einzelkomponenten. Für Frühzündmittel sind Verpuffungstemperaturen unter 200°C besonders interessant. Die erfindungsgemäßen Mischungen erfüllen diese Forderung bei ausgezeichneter Langzeitstabilität.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind im Einzelnen:

Thermische Frühzündmittel, die als Komponente Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) in Gewichtsanteilen von 10 – 100 % enthalten.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN stickstoffhaltige Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 – 90 % enthalten, wie z.B. Nitroguanidin; Nitroaminoguanidin; Nitrotriazolon; Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze; Nitraminotetrazol und seine Salze (wie z.B. Ammonium-, Aminoguanidinium-); Aminoguanidinnitrat; Diaminoguanidinnitrat; Triaminoguanidinnitrat; Guanidinnitrat; Dicyandiamidinnitrat; Diaminoguanidin-azotetrazolat.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN und den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, Oxidationsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 – 90 % enthalten, wie z.B. Nitrate der Alkali- oder Erdalkalielemente oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat; Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalielementen oder des Ammoniums; Peroxide der Erdalkalielemente oder des Zinks.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Reduktionsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 – 80 % enthalten, wie z.B. Aluminium; Titan; Titanhydrid; Bor; Borhydrid; Zirkon; Zirkonhydrid; Silicium; Graphit; Aktivkohle; Ruß.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Bindemittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 – 80 % enthalten, wie z.B. Cellulose sowie deren Derivate; Polyvinylbutyrale; Polynitropolyphenylen; Polynitrophenylether; Plexigum; Polyvinylacetat und Copolymere.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen, energetische Zusätze, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 – 80 % enthalten, wie z.B. Hexogen; Oktogen u.a.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten energetischen Zusätzen, einzeln oder in Mischungen, Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 0,1 – 20 % enthalten, wie z.B. Ferrocen und Derivate ; Acetonylacetate; Salicylate; Silikate; Kieselgele; Bornitrid.